

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-245451
 (43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int. CI. C08L 19/00
 B29C 33/64
 C08L 83/07
 C09K 3/10

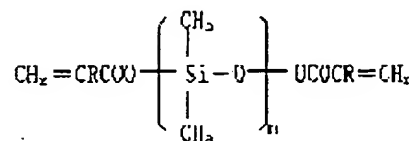
(21)Application number : 09-067249 (71)Applicant : NOK CORP
 (22)Date of filing : 05.03.1997 (72)Inventor : TODA AKIHIKO

(54) COMPOSITION OF ACRYLIC RUBBER OR ITS BLEND RUBBER

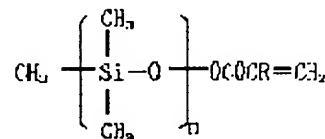
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition improved in mold release property or vulcanizate physical property, by compounding a silicone oil having (meth)acrylate groups therein.

SOLUTION: This composition is obtain end by compounding a silicone oil having one or two (meth)acrylate groups in the molecule, e.g. a compound represented by formula I [R is H or methyl; (n) is an integer of 5-2,000] or a compound represented by formula II therein. The silicone oil is preferably used in an amount of about 0.2-20 pts.wt., preferably about 1-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. acrylic rubber or its blend with a fluororubber. An organic peroxide is preferably used even for vulcanizing the acrylic rubber or its blend with the fluororubber. The silicone oil suitable as a modifier for rubbers is used and a rubber composition improved in processability and mold release properties can be provided.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245451

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I	
C 0 8 L 19/00		C 0 8 L 19/00	
B 2 9 C 33/64		B 2 9 C 33/64	
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	E
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-67249	(71) 出願人	000004365 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月5日	(72) 発明者	戸田 昭彦 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 宮田 俊夫

(54) 【発明の名称】 アクリルゴムまたはそのブレンドゴムの組成物

(57) 【要約】

【課題】 離型性や加硫物性を改善せしめたアクリルゴムまたはアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物を提供する。

【解決手段】 分子内に1個または2個の(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルを配合したアクリルゴムまたはアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物。

(2)

特開平10-245451

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に1個または2個の(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルを配合してなるアクリルゴム組成物。

【請求項2】 更に有機過酸化物が配合された請求項1記載のアクリルゴム組成物。

【請求項3】 分子内に1個または2個の(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルを配合してなるアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物。

【請求項4】 更に有機過酸化物が配合された請求項3記載のアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

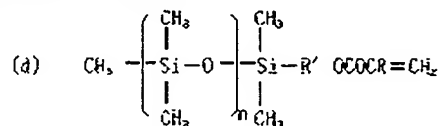
【発明の属する技術分野】本発明は、アクリルゴムまたはそのブレンドゴムの組成物に関する。更に詳しくは、離型性や加硫物性を改善せしめたアクリルゴムまたはアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリルゴムは、オイルシール、Oリング等のシール材の成形材料として用いられているが、他のゴム材料と比較して、一般に渡線時および成形時の粘着性が大きく、また加硫物性の点でも劣っているという欠点がみられる。

【0003】粘着性に対する対策としては、成型型への離型剤塗布に頼っているのが現状であるが、このような方法はコストの問題ばかりではなく、製品に付着した離型剤が製品使用時に悪影響を及ぼすなどの問題がみられる。また、加硫物性の改善については、充填剤や共架橋剤の添加などの措置がとられているが、その効果は未だ十分とはいえないのが現状である。

【0004】更に、耐熱性の向上を目的として、アクリ*



R: 水素原子、メチル基

R': p, qが1~4である(CH₂)_p基または(CH₂)_pO(CH₂)_q基等の2価の有機基

n: 5~2000の整数

【0008】これらの(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルの内、nが3~8程度の値を有するものは

2

*ルゴムにフッ素ゴムを配合することも行われているが、これら両者のゴム間では相溶性に乏しいため、加硫物の物性の低下が避けられない。

【0005】

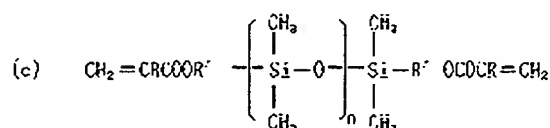
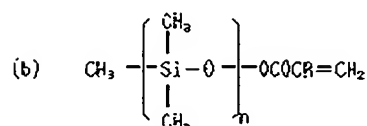
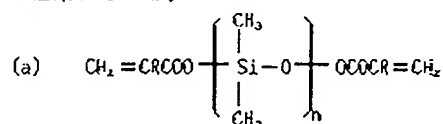
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、離型性や加硫物性を改善せしめたアクリルゴムまたはアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、分子内に1個または2個の(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルを配合したアクリルゴムまたはアクリルゴム-フッ素ゴムブレンドゴムの組成物によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】分子内に1個または2個の(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルとしては、例えば次のような一般式で表わされる化合物が少なくとも一種用いられる。



の分子量を有するnが5以上のものが用いられる。

【0009】これ以上のn値を有するものは、原料シリ

(3)

特開平10-245451

3

ニル変性等の各種変性シリコンオイルを原料物質として用いても製造することができる。この反応は、ヒリジン、トリエチルアミン等の触媒を用い、*n*-ヘキサン、ジオキサン等を反応溶媒として、約0〜80℃の反応温度で行われる。

【0010】これらの(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルは、アクリルゴムまたはそれとフッ素ゴムとのブレンドゴム100重量部当り約0.2〜20重量部、好ましくは約1〜5重量部の割合で用いられる。(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルは、(メタ)アクリレート基を含有しないシリコンオイルと併用することもできるが、その場合には前者が約50重量部以上、好ましくは約70重量部以上占めるような混合物が、上記配合割合となるような量で用いられる。

【0011】シリコンオイル中に導入された(メタ)アクリレート基は、特にパーオキサイドに対する反応性が高いので、アクリルゴムまたはそれとフッ素ゴムとのブレンドゴムの加硫も有機過酸化化合物を用いて行われることが好ましい。

【0012】有機過酸化化合物としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ第3ブチルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,1-ジ第3ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等が、アクリルゴムまたはそのブレンドゴム100重量部当り約0.2〜10重量部、好ましくは約1〜5重量部の割合で用いられる。

【0013】パーオキサイド加硫に際しては、例えばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、*N,N'*-*m*-フェニレンビスアレイミドの如き架橋剤を併用することが望ましく、その場合にはアクリルゴム100重量部当り約0.2〜10重量部、好ましくは約1〜5重量部程度の架橋剤が用いられる。

【0014】パーオキサイド加硫されるアクリルゴムは、活性塩素基、エポキシ基、水酸基、ビニル基あるいはシクロペンタジエニル基の如きシエン基等の架橋性基を有するものが用いられる。これらの架橋性基含有アクリルゴムは、以下に述べるが如き他の加硫剤によっても加硫することができる。

【0015】活性塩素含有アクリルゴムの場合には、ポリアミン系化合物、高級脂肪酸金属塩、ジチオカルバミ

4

ランスの点から好んで用いられる。

【0016】また、エポキシ基含有アクリルゴムの場合には、ポリアミン系化合物、ポリカルボン酸またはその酸無水物、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、ジチオカルバミン酸塩、高級脂肪酸金属塩、シアマール酸類、尿素類、グアニジン類、イミダゾール類、イオウまたはイオウ供与性化合物等が、アクリルゴム100重量部当り約0.01〜5重量部程度用いられる。

【0017】(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルおよび加硫剤を配合したアクリルゴム組成物中にはまた、一般的に材料物性向上のために配合されている充填剤、補強剤も添加される。充填剤、補強剤としては、カーボンブラック、シリカ、グラファイト、クレー等が用いられ、中でもアクリルゴム100重量部当り約2〜50重量部、好ましくは約5〜30重量部のシリカを添加すると、加硫物性の向上効果が著しい。

【0018】(メタ)アクリレート基を有するシリコンゴムの配合は、単独のアクリルゴムばかりではなく、それとフッ素ゴムとのブレンドゴムの場合にも有効である。アクリルゴムとブレンドされるフッ素ゴムとしては、各種のフッ化ビニリデン共重合ゴム、例えばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合ゴム等が挙げられる。これらのフッ素ゴムは、アクリルゴムとのブレンドゴム中約2〜80重量部、好ましくは約30〜70重量部の割合でブレンドして用いられる。

【0019】組成物の調製は、以上の各成分以外にも、老化防止剤、安定剤、滑剤等が適宜添加された後、ロール混合、バンバリー混合、溶液混合などの一般的な手段を用いて行われる。調製された組成物は、約140〜210℃で約0.5〜20分間の一次加硫(プレス加硫)および約140〜200℃で約0.5〜2時間の二次加硫(オープン加硫)によって加硫され、また蒸気加硫などを行うこともできる。

【0020】

【作用】および

【発明の効果】ゴムの改質剤としては、配合や混練工程では反応せず、加硫成形時には速やかに反応することが求められるが、シリコンオイル分子中に導入された(メタ)アクリレート基はこのような条件を最も満足させる。そして、この化合物は主骨格がシリコンオイルのそれと同じであるため、混練時には粘着性の低減、加工性の向上(可塑化効果)などの効果を発揮し、また加硫成形時には金型表面に対しての離型作用を示すようになる。更に、この(メタ)アクリレート基を有するシリコンオイルは、ゴム分子と化学的に結合しているため、従

(4)

特開平10-245451

5

間の距離が長いこと異なるポリマー分子間の架橋を可能とし、そのためアクリルゴムとフッ素ゴム間の架橋が有効に行われ、ブレンドゴムの食感物性を改善させる。このような食感物性の改善効果は、有機過酸化化物およびシリカを配合した加硫系において特に顕著である。

【0022】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

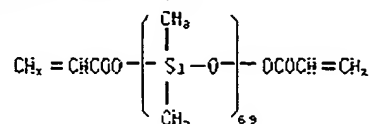
【0023】参考例1

攪拌機、滴下ロートおよび冷却管を備えた容置3Lの三口フラスコ中に、同末端アルコール変性シリコンオイル(信越シリコン製品KF-6003)280g、ピリジン29gおよびn-ヘキサン500gを仕込み、系内を窒素ガスで置換し、氷浴により液温を10℃以下とした後、その液温を保ちながら、アクリル酸クロライド30gを滴下した。滴下開始と同時に、白色固体としてのピリジン塩が析出し始め、その後系は徐々に微黄色となる。滴下終了後15時間攪拌を継続した後、その反応混合物を口過して液体部分を取り出し、200mlのメタノールによる洗浄を3回行ない、減圧下で揮発分を留去することにより、166gの目的物質(シリコンオイルA)を得た。

平均分子量(テトラヒドロフラン溶媒を用いたGPC法)：

約5300

赤外線吸収スペクトル：図1



*

実施例1

エポキシ基含有アクリルゴム

100重量部

(日本メクトロン製品ノックスタイトPA-312)

HAFカーボンブラック

55 "

ステアリン酸

1 "

4,4'-(α,αジメチルベンジル)ジフェニルアミン

2 "

(ユニロイヤル製品ノーガード445)

ステアリン酸ナトリウム(花王製品MSソープ)

1 "

ジクミルパーオキサイド(日本油脂製品パークミルD)

4 "

N,N'-m-フェニレンジマレイミド

1.5 "

(大内新興化学製品バルノックPB)

シリコンオイルA

3 "

以上の各配合成分を10インチオープンロールで混練し、
 混練物について180℃、8分間の一次加硫および175℃、4
 時間の二次加硫を行った。

【0026】評価は、離型性の評価尺度として混練時の
 ロール粘着性を作業時の感触で判断し(○：良好、△：
 強く粘着、×：粘着によって混練不可)、加工性の評価

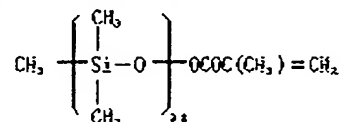
*【0024】参考例2

攪拌機、滴下ロートおよび冷却管を備えた容置3Lの三
 口フラスコ中に、片末端アルコール変性シリコンオイル
 (信越シリコン製品X-22-1708)225g、ピリジン12gお
 よびn-ヘキサン500gを仕込み、系内を窒素ガスで置換
 し、氷浴により液温を10℃以下とした後、その液温を保
 ちながら、メタクリル酸クロライド17.1gを滴下した。
 滴下開始と同時に、白色固体としてのピリジン塩が析出
 し始め、その後系は徐々に微黄色となる。滴下終了後15
 時間攪拌を継続した後、その液体部分を取り出し、数回
 メタノールで洗浄、乾燥させ、166gの目的物質(シリコ
 ンオイルB)を得た。

平均分子量(テトラヒドロフラン溶媒を用いたGPC法)：

約2500

赤外線吸収スペクトル：図2



20 【0025】

【0028】実施例3

実施例1において、ステアリン酸ナトリウム、ジクミル
 パーオキサイドおよびN,N'-m-フェニレンジマレイミド
 が用いられず、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(大内
 新興化学製品ノクセラーPZ)2重量部およびジメチルジ
 チオカルバミン酸第2鉄(同社製品ノクセラーTTFE)1重量

(5)

特開平10-245451

7

8

シルA200)15重量部が用いられ、HAFカーボンブラック量が40重量部に変更された。

【0030】実施例5

実施例4において、エポキシ基含有アクリルゴム量が50重量部に変更され、フッ素ゴム(日本合成ゴム製品アプラス150P)50重量部が用いられた。

【0031】比較例1

実施例1において、シリコーンオイルAが用いられなかった。

【0032】比較例2

実施例3において、シリコーンオイルAが用いられなかった。

【0033】比較例3

* 実施例5において、シリコーンオイルAが用いられなかった。

【0034】比較例4

実施例1において、シリコーンオイルAが用いられず、ポリジメチルシロキサン系シリコーンオイル(信越シリコーン製品KF96-100)が3重量部用いられた。

【0035】比較例5

実施例5において、シリコーンオイルAが用いられず、ポリジメチルシロキサン系シリコーンオイル(KF95-100)が3重量部用いられた。

【0036】以上の各実施例および比較例で得られた評価結果は、次の表に示される。

*

表

評価項目	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
[離型性]										
ロールへの非粘着性	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○
[加工性]										
ムーニー粘度 (pts)	47	48	48	48	46	50	49	49	47	45
[加減物性]										
硬さ (JIS A)	62	63	65	63	62	64	67	62	59	59
引張強さ (MPa)	14.2	13.9	14.5	16.0	13.5	12.5	13.4	11.2	12.6	11.7
伸び (%)	250	255	245	245	245	235	245	250	260	255

【0037】この結果から、次のようなことがいえる。

(1) (メタ)アクリレート基を有するシリコーンオイルを配合することにより、アクリルゴムまたはそれとフッ素ゴムとのブレンドゴムの離型性が改善される。

(2) ポリジメチルシロキサン系シリコーンオイルを配合した場合と比較して、加減物性が向上する。

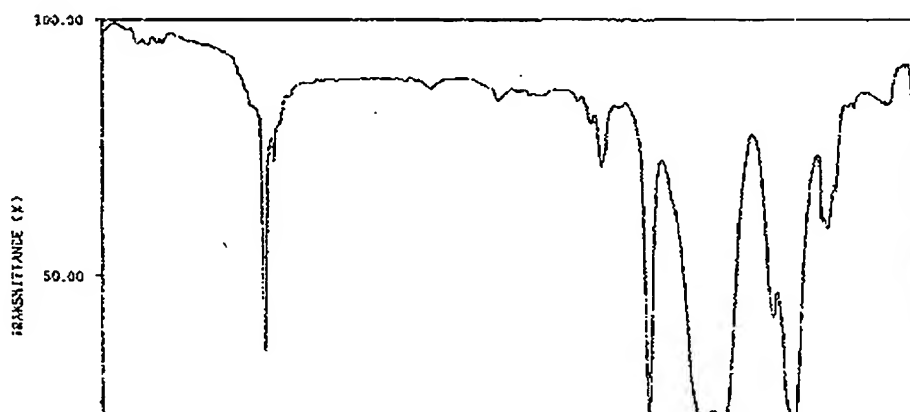
* 【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例1で得られたシリコーンオイルAの赤外線吸収スペクトルである。

【図2】 参考例2で得られたシリコーンオイルBの赤外線吸収スペクトルである。

※39

【図1】



(5)

特開平10-245451

【図2】

